

ECR-PECVD 법을 사용한 ULSI DRAM 용 PZT 박막 제조

ECR-PECVD PZT Thin Films for the Charge Storage Capacitor of ULSI DRAMs

김 재 환 신 중 식 김 성 태 노 광 수 위 당 문 이 원 종

한국과학기술원 재료공학과

ABSTRACT

PZT thin films were fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates at 500°C by ECR-PECVD for the application to the charge storage capacitor of ULSI DRAMs. Perovskite single phase PZT films were obtained by controlling the film compositional ratio Pb/(Zr+Ti) close to 1. The anion concentrations in the PZT films were successfully controlled by adjusting the flow rates of each MO sources. Capacitance of a typical 94 nm thick PZT film prepared at 500°C in this work was about 5.3 uF/cm², which corresponds to the equivalent SiO₂ thickness of 0.65 nm.

1 서 론

250Mbit 이상의 초고집적 DRAM 소자의 개발을 위하여 storage capacitor 가 단순한 구조를 가지면서도 충분한 정전용량을 가질 수 있도록 유전상수가 큰 박막소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.¹⁾ 초 고집적 기억소자용 고유전막으로서 가장 유망한 재료의 하나가 lead zirconate titanate (PZT ; PbZr_{1-x}Ti_xO₃) 이다. PZT 박막의 제조 방법으로는 상대적으로 제조공정이 단순한 sol-gel 법과 sputtering 법에 대하여 많은 연구가 이루어졌으며 근래에는 step coverage 가 좋은 MOCVD 법을 사용한 PZT 박막 제조 연구가 활발해지고 있다. 그런데 thermal MOCVD 법은 열적 평형상태에서 증착반응이 일어나므로 조성조절이 어려우며 증착과정에서 기상에서의 homogeneous reaction 이 일어나는 등의 문제점을 가지고 있다.²⁾ 또한 MOCVD 법의 경우에도 sol-gel 법이나 sputtering 법과 마찬가지로 요구되는 PZT 박막의 증착온도가 600~700°C 정도로서 높다. 제조방법에 관계없이 PZT 박막의 증착온도가 높으면 박막내의 Pb 성분의 휘발 등으로 인하여 박막의 stoichiometry 조절이 어려울 뿐만 아니라 박막과 하부기판 사이에서의 반응, 확산, Si 기판과의 접착력 감소, hillock 이나 pinhole 의 발생등 다양한 문제점을 유발할 수 있다.³⁾

이와 같은 문제점들은 ECR(electron cyclotron resonance) plasma 를 이용함으로써 어느정도 극복될 수 있다. ECR⁴⁾ 을 이용하면 일반적인 RF plasma 에 비해 낮은 압력에서 밀도가 매우 높은 plasma 를 얻을 수 있다. 고밀도의 ECR plasma 를 이용하면 MO source 의 분해 및 활성화 정도를 매우 높일 수 있으므로 저온에서 결정성이 우수한 박막을 얻을 수 있고 박막의 조성 조절이 용이하며 또한 제조온도와 압력이 낮으므로 homogeneous reaction 을 방지할 수 있다. 본 연구에서는 ECR PECVD 법을 사용하여 MO source 의 유입량을 변화시키면서 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 PZT 박막을 증착하였으며 제조된 박막의 상과 조성 그리고 전기적 특성을 고찰하였다.

II 실험 방법

본 실험에서 사용한 ECR-PECVD 장치의 개략도와 실험 조건을 그림 1. 에 나타내었다. 기판은 Pt(100nm)/Ti(100nm)/SiO₂(600nm)/Si 를 사용하였다. (111)면의 p-type Si wafer를 wet oxidation 하여 SiO₂ 막을 키운 후 RF magnetron sputtering 법을 이용하여 Ti 과 Pt 층을 상온에서 증착하였다. 반응원료로는 lead β-diketonate (Pb(DPM)₂, Pb(C₁₁H₁₉O₂)₂), zirconium t-butoxide (ZrTB, Zr(OC₄H₉)₄), titanium iso-propoxide (TiIP, Ti(OC₃H₇)₄) 와 O₂ 를 사용하였다. Pb(DPM)₂ 와 ZrTB 그리고 TiIP 는 각각 155℃, 70℃ 그리고 85℃ 에서 각각 5, 3, 3sccm의 Ar gas로 bubbling 함으로써 chamber 내로 유입시켰다. 각 MO source 가 통과하는 gas line 은 source 의 응축을 방지하기 위하여 각각의 bubbler 보다 30℃ 높은 온도를 유지시켰다. 산소의 유입량은 MFC 를 사용하여 조절하였으며 Pb(DPM)₂ 와 ZrTB 그리고 TiIP 의 유입량은 fine metering valve 의 conductance 를 조절함으로써 제어하였다. 이때 각 MO source 의 유입량은 Pb(DPM)₂ 와 ZrTB 그리고 TiIP 의 증기압이 155℃, 70℃ 그리고 85℃ 에서 각각 0.86 Torr,⁵⁾ 2 Torr,⁶⁾ 1.73 Torr⁷⁾ 라 놓고 계산하였다.

증착온도, 증착시간, 증착압력, microwave power, 산소 및 Pb(DPM)₂ 유입량을 각각 500℃, 40분, 3mTorr, 200W, 29sccm 그리고 0.43sccm 으로 고정시키고 ZrTB 와 TiIP 의 유입량을 변화시키며 증착을 행하였으며 제조된 PZT 박막을 650℃ 공기분위기에서 1분간 RTA(rapid thermal annealing) 처리하였다.

증착된 PZT 박막의 결정 구조 분석을 위하여 X-ray diffractometer (XRD) 를 사용하였으며 박막의 조성 분석을 위하여 wavelength dispersive spectroscopy (WDS)를 사용하였다. WDS 를 이용하여 박막의 조성을 측정할때 박막의 두께가 characteristic X ray 발생 깊이보다 얇을경우 측정되는 조성에 오차가 발생할 수 있으므로 이러한 영향을 최소화하기 위해 incident electron beam energy 를 8 keV 로 하였고, incident angle 을 기판의 수직 방향에 대해 30°로 tilting하였으며, 또한 최종적으로 WDS 의 조성 측정오차를 RBS 를 이용하여 calibration 하였다. 제조된 PZT 박막의 P-V, I-V 및 C-V 특성을 살펴보기 위하여 RT66A, HP 4145B 그리고 HP 4192A 를 사용하였다. 이때 상부전극은 sputtering 법으로 상온에서 증착한 Pt 를 사용하였으며 전극의 면적은 $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, 두께는 200nm 이었다.

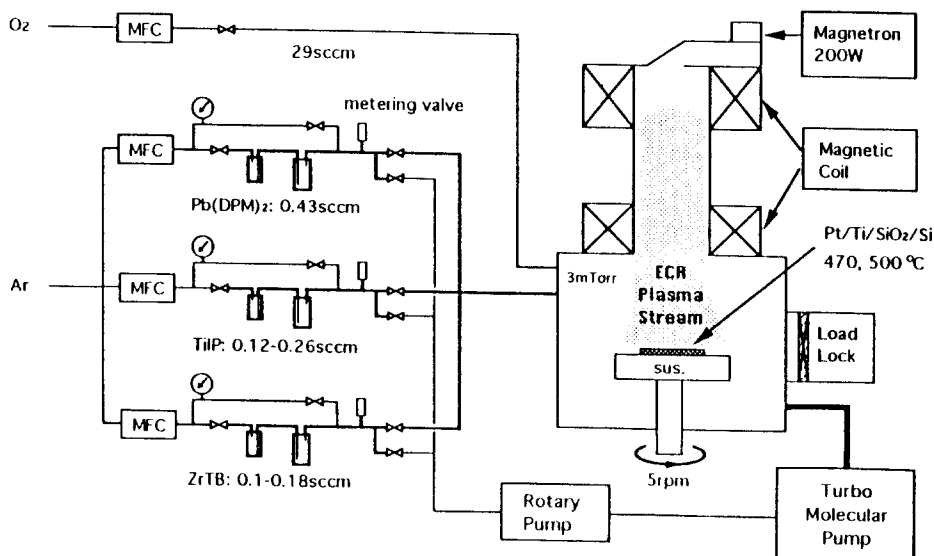


그림 1. ECR-PECVD 장비 개략도와 실험 조건.

III 실험결과 및 고찰

ZrTB 유입량의 변화에 따른 PZT 박막의 조성을 고찰하기 위하여 Pb(DPM)₂ 유입량을 0.43sccm, TiIP 유입량을 0.16sccm으로 고정하고 ZrTB 유입량을 0.1~0.18 sccm으로 변화시키며 PZT 박막을 제조하였으며 이때의 조성분석 결과를 그림 2. 에 나타내었다. ZrTB 유입량 증가시 박막의 Zr 조성이 증가하고 Pb 조성은 급격히 감소하므로 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비도 감소함을 알 수 있다. XRD 를 이용하여 제조된 박막의 상을 분석하였다. ZrTB 의 유입량이 0.14 sccm 이상일 때에는 박막내에 perovskite 상과 함께 다른 상이 많이 섞여 있었으며 ZrTB 유입량이 0.1 sccm 일 때에는 PZT 박막이 perovskite 단일상으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. PZT 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비가 1 에 가까울때 순수한 perovskite 구조의 PZT 박막이 얻어짐을 알 수 있었다.

ZrTB 의 유입량을 0.1 sccm 으로 고정하고 TiIP 유입량을 0.12~0.26 sccm으로 변화시키며 제조한 PZT 박막의 조성과 XRD pattern 을 그림 3. 에 나타내었다. TiIP 의 유입량 증가시에는 ZrTB 의 유입량 증가시와는 달리 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비가 약 1 로써 일정하므로 박막은 거의 perovskite 단일상으로 이루어 졌음을 알 수 있다. TiIP 의 유입량이 증가할때 Pb/(Zr+Ti) 조성비가 거의 변화하지 않는데 비하여 박막의 Zr/Ti 조성비는 점차 감소하므로 PZT 결정의 c/a lattice parameter ratio 가 커지고 따라서 (001) 과 (100) peak, 또는 (002) 와 (200) peak 의 분리가 확대됨을 볼 수 있다. TiIP 유입량이 2 배이상 증가하여도 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비가 거의 일정하므로 TiIP 유입량 증가시 Pb 의 박막내로의 incorporation 속도가 증가함을 알 수 있다. 그 이유는 Fujisawa 등⁸⁾과 Abe 등⁹⁾의 의견과 같이 Pb 가 PZT 박막내에 incorporate 되기 위해서는 중간생성물로서 Ti 와 결합하여 안정한 PbTiO_x 를 형성하여야 하기 때문인 것으로 생각된다.

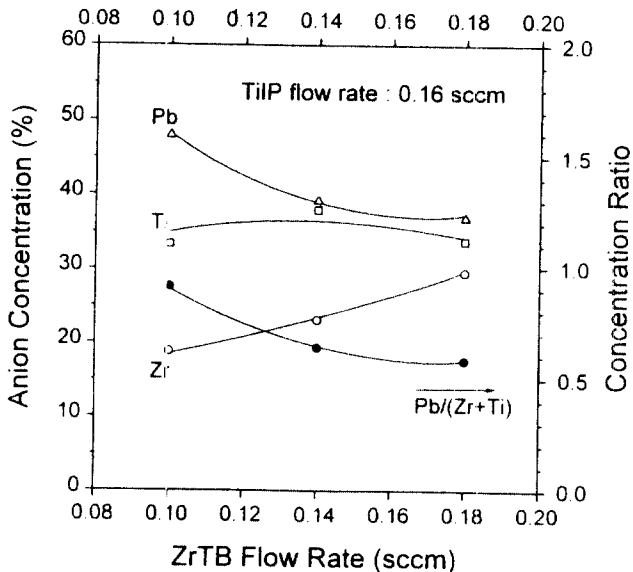


그림 2. ZrTB 유입량에 따른 조성변화.

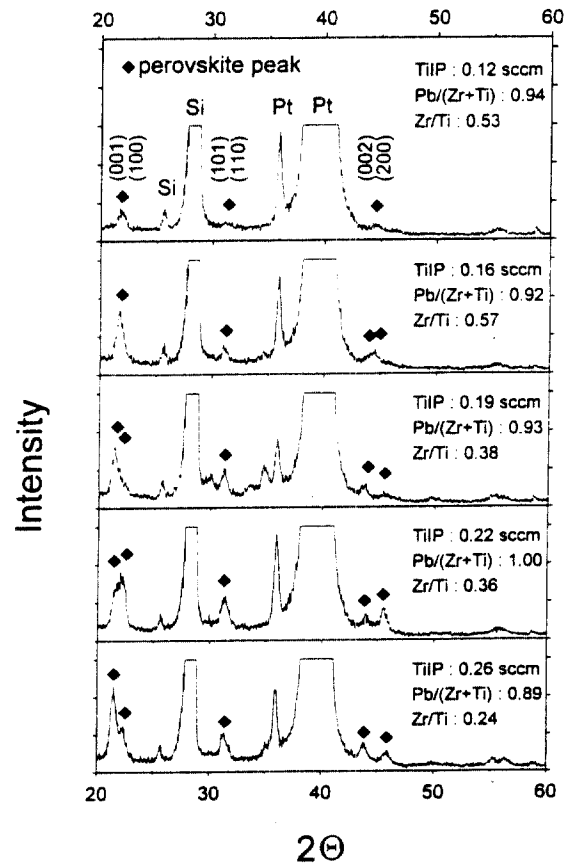


그림 3. TiIP 유입량에 따른 XRD pattern변화.

그림 2. 와 그림 3. 으로부터 본 실험 조건하에서 박막의 양이온 조성비를 매우 용이하게 조절할 수 있음을 알 수 있다. 우선 Pb(DPM)₂ 와 TiIP 유입량을 고정하고 ZrTB 의 유입비를 변화시킴으로써 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비를 조절할 수 있다. 원하는 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비 '1' 을 얻게 되면, Pb(DPM)₂ 와 ZrTB 의 유입량을 고정시키고 TiIP 유입량만을 조절함으로써 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비를 변화시키지 않으면서 박막의 목적인 Zr/Ti 조성비를 얻을 수 있게된다.

제조된 PZT 박막의 전기적 특성을 고찰하였다. 그림 4. 는 Pb(DPM)₂, ZrTB 그리고 TiIP 의 유입량이 각각 0.43, 0.1 그리고 0.16 sccm 일때 제조한 PZT 박막(두께:94nm, Pb/(Zr+Ti):0.92, Zr/Ti:0.57)의 polarization 이력곡선(인가전압:±1.5V)이다. 이력곡선은 slim loop 형태이므로 DRAM 용 유전박막 재료로서 적합함을 알 수 있다. 이력곡선이 slim loop 형태를 보이는 이유는 최대 인가 전장이 0.16 MV/cm 로서 충분한 domain switching 이 일어날 수 없을만큼 작기 때문인 것으로 생각된다. 이력곡선의 형태는 650 °C 공기중에서 1분간 RTA 처리한 후에도 거의 변화가 없었다. 그러나 동일시편의 단위 면적당 누설전류와 정전용량은 RTA 처리를 행함에 따라서 변화가 있었으며 이를 그림 5. 와 그림 6. 에 나타내었다. 그림 5. 에서 RTA 처리한 박막의 경우에는 인가전압이 4V 에 이르기까지 누설전류가 5×10^{-6} A/cm² 이하의 값을 가지고 있으며 누설전류 곡선의 형태가 RTA 처리하지 않은때와 비교하여 더 안정적임을 알 수 있다. RTA 처리시 mobile charge 의 trap 역할을 하는 결함의 농도가 감소하기 때문인 것으로 해석된다. 그림 6. 은 frequency 100KHz, amplitude 50mV 의 small signal 을 이용하여 측정한 C-V 곡선이다. C-V 곡선의 대칭중심을 기준으로 할때 RTA 처리 전에는 4.8 uF/cm² 의 capacitance 를 가지며 1 분간 RTA 처리 후에는 capacitance 가 5.3 uF/cm² 으로 증가하였다. 측정된 정전용량과 같은 값을 갖는 SiO₂ 의 유효두께(equivalent SiO₂ thickness)를 계산하면 RTA 처리 전·후가 각각 0.72 nm 와 0.65 nm 이다. RTA 처리를 행함으로써 박막내의 결함이 감소하고 결정도가 증가하므로 capacitance 가 증가하는 것으로 생각된다.

초 고집적 DRAM 에 응용될 수 있는 고유전막 연구사례 중에서 최근까지 가장 좋은 결과를 보인 발표를 본 연구결과와 함께 표 1.¹⁰⁻¹⁵⁾ 에 정리하였다.

표 1. 고유전 박막재료의 연구성과 요약¹⁰⁻¹⁵⁾

재료	제조법	제조온도(°C)	유전상수	두께(nm)	effective T _{ox} (nm)	누설전류(A/cm ²)	연구기관
BST	Sputt.	660	360	32	0.35	10 ⁻⁷ (1.6V)	Mitsubishi
PLT	Sol-Gel	700(3min)	600	100	0.65	2×10 ⁻⁷ (1V)	IBM
PZT	Sol-Gel	600	730	120	0.64	?	NEC
PZT	Sol-Gel	700	1100	100	0.35	10 ⁻⁶ (2V)	Motorola
PZT	MOCVD	600	840	120	0.56	?	Sharp
PZT	MOCVD	600	640	150	0.91	?	Kyoto U.
PZT	ECR-PECVD	500	500	94	0.72	5×10 ⁻⁶ (4V)	this work
		500 +650(1min)	560	94	0.65		

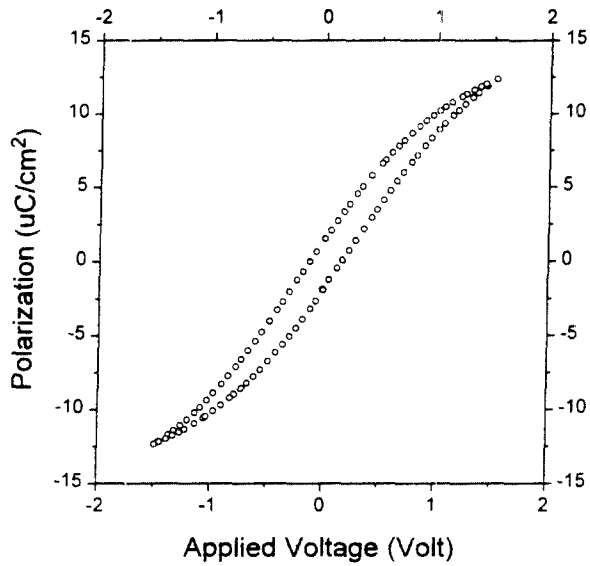


그림 4. PZT 박막의 P-V 이력곡선.

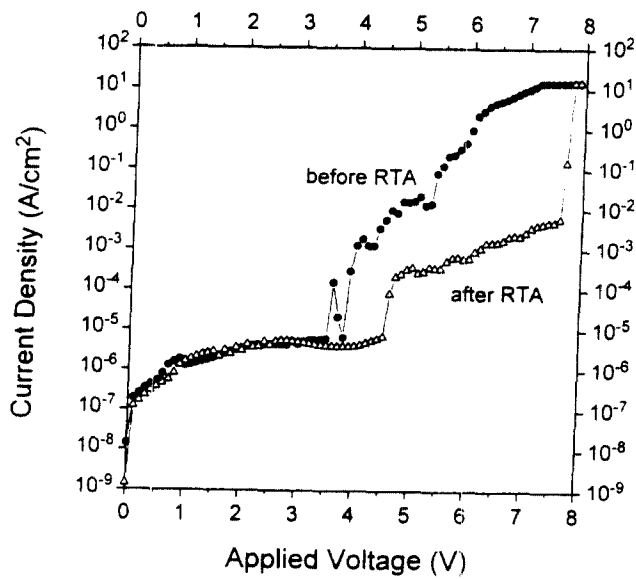


그림 5. PZT 박막의 I-V 곡선.

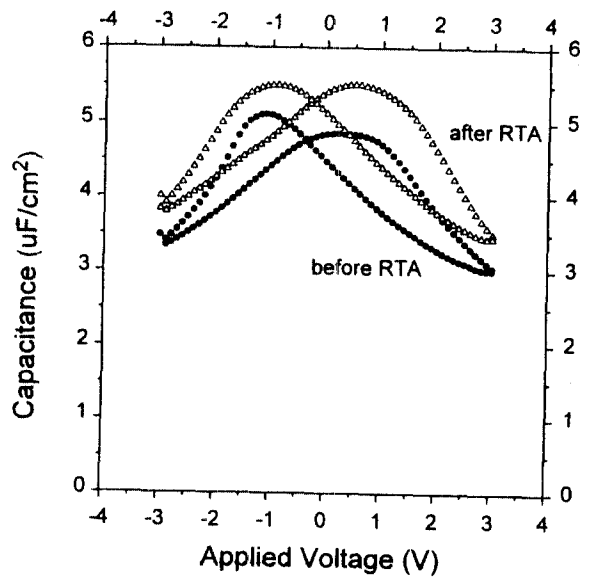


그림 6. PZT 박막의 C-V 곡선.

IV 결 론

본 연구에서는 ECR-PECVD 법을 사용하여 Pt/Ti 기판위에 PZT 박막을 증착하였다. 일반적인 MOCVD 법을 이용한 PZT 박막 제조시의 가장 큰 문제점의 하나는 박막의 조성을 조절하기 어렵다는 것이다. 그러나 본 실험에서는 각 MO source 의 유입비를 변화시킴으로써 박막의 양이온 조성비를 매우 용이하게 조절할 수 있었으며 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비를 1 에 가깝게 조절함으로써 500°C 에서 perovskite 구조의 PZT 박막을 얻을 수 있었다. 94 nm 두께로 제조된 PZT 박막은 slim loop hysteresis curve 를 나타내며 누설전류가 작고 유전상수가 500 이상이였다. ECR-PECVD 법을 사용하여 제조한 PZT 박막은 차세대 초고집적 DRAM 용 storage capacitor 로 매우 유망하다고 판단된다

V 참고 문헌

1. P. C. Fazan, *Integrated Ferroelectrics*, 4, 247(1994).
2. 황철성, "유기금속화학증착법을 이용한 Pb 계 페로브스카이트 화합물의 박막제조에 관한 연구", 서울대학교 대학원, 공학박사학위논문 (1993).
3. A. I. Kingon and S. B. Desu, short course, MRS sym., San Francisco, April 12~16 (1993).
4. T. Fukuda, M. Ohue, N. Momma, K. Suzuki and T. Sonobe, *Jap. J. App. Phys.* 28, 1035(1989).
5. K. Nimura, K. Nara and Y. Kuniya, *Extended Abstract of Autumn Meeting of Jap. Soc. of Appl. Phys.*, 2, 391(1991).
6. TRI chemical Inc. Catalog.
7. S. W. Chung, J. S. Shin, J. W. Kim, K. S. No, S. S. Chun and W. J. Lee, *J. Mat. Research*, 1995.
8. A. Fujisawa, M. Furihata, I. Minemura, Y. Onuma and T. Fukami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 4048(1993).
9. K. Abe, H. Tomita, H. Toyoda, M. Imai and Y. Yokote, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 2152(1991).
10. T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 5187(1994).
11. D. B. Beach, R. B. Laiborritz, T. M. Shaw, A. Grill and F. Kane, 6th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, March 14-16, Monterey, Cal.(1994).
12. K. Amanuma, T. Mori, T. Hase, T. Sakuma, A. Ochi and Y. Miyasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 4150(1993).
13. R. Moazzami, 6th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, March 14-16, Monterey, Cal.(1994).
14. S. Ohnishi, *Extended Abstracts of the Int. Con. on Solid State Device and Materials*, Makuhari, 871(1993).
15. M. Shimizu, M. Fujimoto, T. Katayama, T. Shiosaki, K. Nakaya, M. Fukagawa and E. Tanikawa, "Ferroelectric Thin Films III", *MRS Symp. Proc. V* 310, 255(1993).